

SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UN REVETEMENT AVEC  
PROPRIETES DE RESISTANCE MECANIQUE

5

La présente invention se rapporte au domaine des substrats transparents revêtus de couches à effet optique et/ou à effet sur le rayonnement énergétique.

Plus particulièrement, l'invention a trait à des empilements comprenant une couche à base de nitrure de silicium à propriété anti-reflet et participant éventuellement à la protection de couches sous-jacentes contre des détériorations consécutives à un traitement thermique et au procédé de transformation du substrat à couches.

On connaît des empilements de couches sur substrat verrier, comprenant une couche fonctionnelle notamment métallique, telle qu'en argent, auxquels une ou des couches à base de nitrure, notamment de nitrure de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux, confèrent une résistance élevée à un traitement thermique de type trempe, bombage ou assemblage d'un vitrage feuilleté. On peut citer les documents EP 718 250, EP 847 965 et EP 995 715 qui décrivent des empilements utilisant une couche fonctionnelle métallique, du type argent, ou le document WO-01/21540 qui décrit des empilements utilisant une couche fonctionnelle à base d'un autre métal ou de nitrure métallique.

Le nitrure de silicium apparaît comme un matériau de choix pour constituer une couche de protection contre les espèces corrosives rencontrées lors d'un traitement thermique, et conserver des propriétés optiques acceptables pour l'empilement après traitement.

Néanmoins, on peut encore rencontrer des défauts lorsque ces empilements sont soumis à une transformation avec traitement thermique en conditions industrielles. Il semblerait que ces défauts seraient dus, dans certains cas, à un défaut d'ordre physique de l'empilement, tel qu'une fissuration qui favoriserait la pénétration des espèces corrosives à l'intérieur de l'empilement de couches : même une fine rayure avant traitement thermique peut se transformer après traitement en un défaut de taille ou d'aspect rédhibitoire du fait du développement de la corrosion pendant le chauffage.

Le défaut de résistance à la rayure du nitrure de silicium, dû en partie, à un coefficient de frottement élevé est connu notamment du document WO-A-00/69784 qui propose d'y remédier en déposant le nitrure de silicium en présence de carbone afin de réaliser un revêtement mêlant nitrure de silicium et carbure de silicium dans une même couche.

Cette solution n'est toutefois pas pleinement satisfaisante dans la mesure où elle modifie les propriétés intrinsèques du matériau et pénalise notamment ses propriétés optiques.

Différents matériaux sont connus pour leur résistance mécanique et employés dans le domaine des substrats revêtus, comme couche supérieure ou couche de couverture avec une fonction de protection mécanique.

Les demandes de brevet EP 183 052 et EP 226 993 divulguent des empilements de couches transparents à faible émissivité, dans lesquels une couche métallique fonctionnelle, en particulier une couche mince d'argent, est disposée entre deux couches antireflet en matériau diélectrique qui sont le produit d'oxydation d'un alliage zinc/étain. Ces couches en diélectrique sont déposées par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique, à l'aide d'un gaz réactif contenant de l'oxygène, à partir d'une cible métallique qui se compose d'un alliage Zn/Sn. La couche d'oxyde mixte renferme une quantité plus ou moins importante de stannate de zinc qui donne à la couche des propriétés particulièrement favorables, tout spécialement en termes de stabilité mécanique et chimique. Cependant la pulvérisation cathodique à partir de cibles en alliage ZnSn pose certaines difficultés techniques.

Selon le document WO-A-00/24686, la pulvérisation est facilitée du fait que la cible contient du zinc, de l'étain et au moins un élément supplémentaire parmi Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb et Ta. On obtient aussi une amélioration considérable des propriétés de couche, notamment la durabilité chimique et mécanique, et de la qualité optique. Cette couche composite peut être utilisée en raison de sa durabilité chimique et mécanique notamment en tant que couche de couverture supérieure associée à au moins une couche d'oxyde contiguë sous-jacente ou sur-jacente.

Le document WO-99/05072 décrit un substrat verrier pourvu d'un empilement susceptible de subir un traitement thermique de type bombage et/ou trempe comportant une couche mince à base de [nitrure, carbonitrure, oxynitrure

et/ou oxycarbonitrure] de silicium (ci-après désignée sous le terme de « couche de nitrure de silicium »). Cette couche est surmontée d'une couche protectrice vis-à-vis de la corrosion à haute température par des espèces du type  $\text{Na}_2\text{O}$  chlorures ou sulfures, qui peut être une couche métallique ou d'oxyde métallique sous-

5 stoechiométrique en oxygène destinée à s'oxyder totalement lors du traitement thermique avec des modifications de propriétés optiques importantes, ou bien une couche d'oxyde, oxycarbure et/ou oxynitrure métallique qui ne subit pas de transformation lors du traitement thermique sans modification de propriétés optiques. Le métal peut être choisi parmi Nb, Sn, Ta, Ti, Zr avec une préférence

10 pour Nb.

En pratique, seule une couche finale de niobium est décrite et un traitement thermique de bombage et d'assemblage feuilleté s'accompagne d'une augmentation de la transmission lumineuse par oxydation du niobium avec formation d'un composé avec le sodium. Un inconvénient est la forte variation

15 optique due au traitement thermique, ce qui complexifie et allonge les temps nécessaires à la mise au point et induit une augmentation des coûts de revient.

L'invention a pour but de fournir un substrat, en particulier pour vitrage, qui comporte un système de couche comprenant au moins une couche à base de nitrure de silicium au sens exposé ci-dessus et ayant des propriétés de résistance

20 mécanique améliorées.

Le substrat selon l'invention est défini à la revendication 1. Ce substrat, notamment verrier, est muni d'un revêtement comprenant au moins une couche C à base de :

- nitrure de silicium, carbonitrure de silicium, oxynitrure de silicium ou

25 oxycarbonitrure de silicium ou

- nitrure aluminium, carbonitrure aluminium, oxynitrure aluminium ou oxycarbonitrure d'aluminium ou encore

- nitrure d'un mélange de silicium et d'aluminium, carbonitrure d'un mélange de silicium et d'aluminium, oxynitrure d'un mélange de silicium et d'aluminium ou

30 oxycarbonitrure d'un mélange de silicium et d'aluminium,

cette couche C étant surmontée d'une couche de couverture qui est une couche de protection mécanique à base d'oxyde, cet oxyde étant éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou étant éventuellement nitruré.

Il est apparu que l'association d'une couche C dure de nitrure de silicium au sens de la présente invention avec une couche supérieure terminale d'oxyde permet d'atteindre une résistance mécanique remarquable, vraisemblablement parce que les propriétés lubrifiantes de l'oxyde limitent la rupture de l'empilement sous jacent en cas de sollicitation mécanique de la couche. Ceci se traduit par une

5 résistance à la rayure en indentation et abrasion améliorée, ainsi qu'une résistance à la détérioration par cisaillement entre couches également améliorée.

Les oxydes sont en outre avantageux comme couches entrant dans la constitution d'un vitrage en raison de leur transparence et de leurs propriétés

10 optiques en général qui ne changent pas l'optique du produit verrier.

La couche protectrice d'oxyde comprend avantageusement au moins un élément choisi parmi Ti, Zn, Sn, Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, de préférence parmi Ti, Zn, Sn et Zr.

La couche d'oxyde peut être à base d'un seul oxyde, d'un mélange d'oxydes

15 ou être elle-même constituée de la superposition de plusieurs couches d'oxyde et/ou de plusieurs couches de mélange d'oxydes.

Parmi les oxydes susceptibles d'entrer dans la composition de la couche de couverture de protection mécanique, on peut citer :

20 a) un oxyde de titane, éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou éventuellement nitruré, comprenant éventuellement un autre métal M tel que l'aluminium (composés de formule  $TiM_pO_xN_y$  où p et y peuvent être nuls et x peut être inférieur, égal ou supérieur à 2),

Parmi les oxydes à base de titane, on utilise avantageusement  $TiO_2$ ,  $TiO_x$  où

25  $1 \leq x \leq 2$ ,  $TiO_xN_y$  où  $1 \leq x \leq 2$  et  $0,5 \leq y \leq 1$ .

Parmi ces composés, l'oxyde de titane nitruré  $TiO_xN_y$  s'est révélé supérieur à  $TiO_2$  du point de vue de la résistance à la rayure.

Ces composés peuvent être déposés sur une couche de nitrure de silicium par pulvérisation cathodique à partir de cibles d'oxyde sous-stoechiométrique  $TiO_x$

30 en atmosphère inerte, oxydante et/ou nitrurante, ou à partir de cibles de Ti en atmosphère oxydante et/ou nitrurante.

b) un oxyde contenant au moins du zinc et éventuellement au moins un autre élément, éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi Al, Ga,

In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf et Ta, cet oxyde étant éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou étant éventuellement nitruré.

5 Un tel oxyde peut être notamment un oxyde mixte à base de zinc et d'un autre métal, notamment à base de zinc et d'étain ( $\text{ZnSnO}_x$ ) ou de zinc et de titane ( $\text{ZnTiO}_x$ ) ou de zinc et de zirconium ( $\text{ZnZrO}_x$ ), éventuellement dopé, en particulier par Al ou Sb.

10 Parmi les oxydes mixtes de zinc et d'étain, on préfère les oxydes ternaires comprenant un ou plusieurs éléments d'addition parmi Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, par exemple à raison de 0,5 à 6,5 % en poids tels que décrits dans WO-00/24686. Alors que ces oxydes ont de manière connue une stabilité mécanique élevée, leur effet de « lubrification » (en fait d'abaissement du coefficient de friction dû à une diminution de la rugosité) sur une couche de nitrure de silicium a été révélé par les inventeurs et mis à profit dans  
15 les empilements revendiqués.

De façon générale, des oxydes mixtes à structure de spinelle peuvent être utilisés avantageusement selon l'invention, tels que ceux du type  $\text{Zn}_r\text{Sn}_s\text{Sb}_t\text{O}_x$ ,  $\text{Zn}_r\text{Sn}_s\text{Al}_u\text{O}_x$ ,  $\text{Zn}_r\text{Ti}_z\text{Al}_u\text{O}_x$ .

20 c) un oxyde contenant au moins du zirconium, et éventuellement au moins un autre élément, notamment un oxyde mixte à base de Zr, comprenant éventuellement un autre métal, et éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zn, Nb, Hf et Ta, cet oxyde étant éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène  
25 et/ou éventuellement nitruré.

On peut également utiliser pour constituer la couche de couverture de protection mécanique une superposition de couches des oxydes précités, telle que notamment un ensemble de couches  $\text{ZnO/TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_r\text{Sn}_s\text{Sb}_t\text{O}_x/\text{TiO}_2$ ,  
30  $\text{Zn}_r\text{Sn}_s\text{Al}_u\text{O}_x/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_r\text{Zr}_v\text{O}_x/\text{TiO}_2$ .

La couche d'oxyde n'a pas besoin d'être très épaisse pour apporter la résistance à l'abrasion. Ainsi, l'épaisseur de cette couche peut être de l'ordre de 15 nm ou moins, avantageusement de 10 nm ou moins.

La (ou les) couche(s) C de nitrure de silicium au sens de la présente invention peut (ou peuvent) renfermer en outre au moins un autre élément métallique tel que l'aluminium.

On observe l'amélioration de la résistance à la rayure même si l'épaisseur  
5 de la couche C est relativement forte. Ainsi, l'épaisseur de cette couche peut être de l'ordre de 5 à 60 nm, de préférence de 10 à 40 nm.

Selon une caractéristique, le revêtement comprend au moins une couche fonctionnelle, à base de métal ou de nitrure métallique.

Le système de couche protégé selon l'invention peut assurer tout type de  
10 fonction, par exemple simple anti-reflet, mais de préférence contrôle solaire ou énergétique du type bas émissif utilisant au moins une couche fonctionnelle, notamment métallique, réfléchissant une partie du rayonnement du spectre solaire. La couche protectrice selon l'invention n'altère pas sensiblement les propriétés optiques du système ni sa résistance à la trempe ou au bombage.

Un tel système de couches protégé selon l'invention peut généralement  
15 comprendre la séquence de couche terminale diélectrique oxyde / nitrure de silicium / oxyde, notamment ZnO / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / ZnO (où Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> peut comprendre un élément additionnel tel que l'aluminium).

Avantageusement, la couche fonctionnelle est à base d'argent et fait partie  
20 d'un empilement de couches présentant la séquence suivante : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Une couche métallique « bloqueur » telle qu'en Ti ou NiCr peut de plus être insérée au contact d'au moins une des couches fonctionnelles d'argent, en dessus et/ou en dessous de ces dernières.

L'invention est en particulier adaptée pour protéger un système de couche  
25 destiné à subir un traitement thermique tel qu'un bombage et/ou une trempe, mais aussi un assemblage feuilleté.

A cet égard, une couche de protection en oxyde de titane au moins  
partiellement nitrurée se révèle particulièrement avantageuse car elle ne provoque  
30 pas l'apparition de défauts optiques (piqûres, flou ...) dans l'empilement lors du traitement thermique, sans changer l'optique du produit après le traitement.

L'invention a également pour objet un vitrage incorporant au moins un substrat tel que décrit précédemment, notamment dans une configuration de vitrage multiple ou feuilleté.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

### Exemple 1

Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de titane sur un système de couches à base d'argent de la structure suivante :

Verre/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Al/ZnO:Al/Ti/Ag/ZnO:Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Al/ ZnO:Al/Ti/Ag/ZnO:Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Al

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Al signifie que le nitrure contient de l'aluminium. Il en est de même pour ZnO:Al qui signifie que l'oxyde contient de l'aluminium.

Le tableau suivant récapitule les épaisseurs indiquées en nanomètres pour chacune des couches :

	Epaisseur
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :Al	22 nm
ZnO:Al	8 nm
Ti	0,5 nm
Ag	8,7 nm
ZnO:Al	6 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :Al	60 nm
ZnO:Al	10 nm
Ti	0,5 nm
Ag	10 nm
ZnO:Al	5 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :Al	25 nm

Cet empilement est réalisé par une technique connue de pulvérisation cathodique sur le substrat qui défile dans une enceinte de pulvérisation devant des cathodes respectivement en Si dopé à l'aluminium dans une atmosphère contenant de l'azote, puis de Zn dopé à l'aluminium dans une atmosphère contenant de l'oxygène, puis de titane et d'argent dans une atmosphère inerte, à nouveau de Zn dans une atmosphère contenant de l'oxygène, et on répète la séquence pour enfin défiler devant une cible de Si dans une atmosphère contenant de l'azote.

La couche protectrice en  $\text{TiO}_2$  est déposée sur le nitrure de silicium à partir d'une cathode en oxyde de titane sous stœchiométrique  $\text{TiO}_x$  dans une atmosphère contenant de l'oxygène qui assure la conversion en oxyde stœchiométrique. Les conditions sont choisies pour que l'épaisseur de  $\text{TiO}_2$  soit de

5 1 nm.

On compare les propriétés de l'empilement avec un empilement de référence de la structure indiquée ci-dessus dans les tests suivants :

- Lavage en machine à laver (selon ASTM 2486) : on observe les altérations de l'empilement de couches sous forme de délamination au niveau de la couche d'argent se propageant par cloquage. Ce test est représentatif de la résistance au cisaillement du système de couches déposé sur le substrat.
- Résistance à la rayure ERICHSEN : on déplace une pointe Bosch en acier de forme cylindrique à bout hémisphérique de diamètre 0,75 mm chargée d'un poids sur le substrat à une vitesse donnée. On note le nombre de tours nécessaires à la pointe pour rayer visiblement l'empilement.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 suivant.

		Référence pas de protection	Ex 1 Protection $\text{TiO}_2$ 1nm
Machine à laver		Couches très dégradées	couches peu dégradées
ERICHSEN	charge 0,2 N	1 tour	9 tours
	charge 0,5 N	1 tour	3 tours

Tableau 1

Ces résultats montrent que la surcouche de  $\text{TiO}_2$  améliore très nettement la résistance à la rayure de l'empilement, ainsi que sa résistance au cisaillement interne. On attribue cela à un effet de lubrification du nitrure de silicium par l'oxyde de titane.

Un résultat similaire est obtenu avec une surcouche déposée à partir d'une cible métallique de titane en atmosphère oxydante.



### Exemple 2

Cet exemple concerne la protection de l'empilement décrit à l'exemple 1 mais avec une couche d'oxyde de titane nitruré  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ .

Comme à l'exemple 1, la couche protectrice est déposée sur le nitrure de silicium à partir d'une cathode en oxyde de titane sous stoechiométrique  $\text{TiO}_x$  dans une atmosphère contenant de l'azote. Le cas échéant, le dépôt de cette dernière couche peut être effectué dans la même chambre, c'est-à-dire dans la même atmosphère, que le dépôt de nitrure de silicium.

On fait varier les conditions de dépôt pour que l'épaisseur de  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  varie de 1 à 3 nm.

On évalue la résistance de l'empilement par :

- le test de la machine à laver,
- le test Erichsen de résistance à la rayure par indentation, avec une pointe Bosch en acier de forme cylindrique à bout hémisphérique de diamètre 0,75 mm chargée d'un poids
- ainsi que par un test Taber de résistance à l'abrasion ; Dans ce dernier test, on soumet l'échantillon à un disque abrasif pendant un temps donné et on mesure en % la proportion de la surface du système de couches qui n'est pas arrachée.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2 ci-après.

### Exemple 3

Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice d'oxynitrure de titane  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  de type différent de celui de l'exemple 2 sur un système de couches à base d'argent de la structure explicitée à l'exemple 1.

La différence par rapport à l'exemple 2 tient au fait que la couche protectrice est déposée par pulvérisation cathodique à partir d'une cible sous stoechiométrique de  $\text{TiO}_x$  dans une atmosphère contenant de l'azote et de l'oxygène.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2 ci-après.

Test		Réf- rence --	Ex 2 Protection $\text{TiO}_x\text{N}_y$			Ex 3 Protection $\text{TiO}_2\text{:N}$		
			1nm	2nm	3nm	1nm	2nm	3nm
Machine à laver*		0	1	1	2	1	2	1
TABER (%)		66	63	69	76	79	78	77
ERICHSEN (tours)	charge 0,2 N	1	12	10	9	6	5	5
	charge 0,5 N	1	3	5	4	3	3	2

Tableau 2

* 0 = couches très dégradées	1 = couches moyennement dégradées	2 = couches peu dégradées
------------------------------	-----------------------------------	---------------------------

Ces résultats montrent que les deux couches de protection des exemples 2 et 3 améliorent sensiblement la résistance à la rayure et au cisaillement des empilements.

#### Exemple 4

Dans cet exemple, on applique une couche protectrice selon l'invention sur un système de couches à base d'argent pour obtenir la structure suivante :

10 Verre /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ .

Le substrat est en verre silico-sodo-calcique clair du type Planilux commercialisé par la société SAINT-GOBAIN GLASS.

Le tableau ci-après donne les valeurs en épaisseur des différentes couches minces de l'empilement :

	Epaisseur (nm)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	20
ZnO	10
Ti	1,5
Ag	14
ZnO	10
$\text{Si}_3\text{N}_4$	73
ZnO	10
Ti	1,5
Ag	14

ZnO	10
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	22,5
TiO <sub>2</sub>	0,5 à 2 nm

Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de titane nitruré TiO<sub>2</sub>. La couche protectrice en TiO<sub>2</sub> est déposée sur le nitrure de silicium à partir d'une cathode en oxyde de titane sous stœchiométrique TiO<sub>x</sub> dans une atmosphère contenant de l'oxygène et de l'azote.

On fait varier les conditions de dépôt pour que l'épaisseur de TiO<sub>2</sub> varie de 0,5 à 2 nm. Dans tous les cas, et même lorsque l'atmosphère de dépôt contient de l'oxygène, il n'a pas été observé d'augmentation de l'absorption lumineuse de l'empilement supérieure à 0,5% par rapport à l'empilement de référence sans surcouche de protection.

On évalue la résistance à la rayure au moyen du test Erichsen, avec une pointe de type Van Laar en acier, à bout sphérique de 0,5 mm de diamètre. On évalue la charge nécessaire pour l'apparition d'une rayure visible à l'œil.

En outre, le substrat est soumis à un traitement thermique à 620°C pendant 8 minutes, et l'on observe les évolutions optiques entre l'état non traité et l'état traité.

Les résultats sont consignés dans le tableau 3 ci-après.

### Exemple 5

Dans cet exemple, on applique une couche protectrice selon l'invention sur un système de couches à base d'argent pour obtenir la structure suivante :

Verre /Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de titane nitruré TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. La couche protectrice en TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> est déposée sur le nitrure de silicium à partir d'une cathode en oxyde de titane sous stœchiométrique TiO<sub>x</sub> dans une atmosphère contenant de l'azote.

On évalue comme à l'exemple 4 la résistance à la rayure au moyen du test Erichsen ainsi que les évolutions optiques à la trempe, et les résultats sont consignés dans le tableau 3 ci-après, où figurent aussi les résultats obtenus avec un produit de référence ne comprenant pas de couche d'oxyde superficielle.

Ex	Charge pour apparition de rayure	Evolutions optiques à la trempe
4	1,6 N	Léger flou – Rouge
5	3,5 N	Pas de variation de couleur
Référence	0,3 N	Pas de variation de couleur

Tableau 3

Il apparaît que la couche de protection selon l'invention augmente considérablement la résistance à la rayure de l'empilement de couches.

- 5 D'autre part, les évolutions optiques des substrats de l'exemple 5 restent limitées et du même ordre que le produit de référence, avec une variation colorimétrique en transmission avant/après trempe :  $\Delta E(T)$  autour de 3, une variation colorimétrique en réflexion extérieure avant/après trempe :  $\Delta E(R_{ext})$  autour de 2,9, et une variation colorimétrique en réflexion intérieure avant/après
- 10 trempe :  $\Delta E(R_{int})$  autour de 2,7. Le substrat de l'exemple 4 manifeste un léger flou rouge après chauffage du substrat.

Il est rappelé que d'une manière traditionnelle, une variation colorimétrique  $\Delta E$  est exprimé de la façon suivante dans le système de colorimétrie L,  $a^*$ ,  $b^*$  :

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}.$$

- 15 Il est apparu que, pour les couches déposées dans une atmosphère ne contenant pas d'oxygène, la qualité optique après chauffage est bonne, sans apparition de défaut. Par contre, lorsque l'atmosphère de dépôt de la couche d'oxyde de titane contient de l'oxygène, alors il apparaît un léger défaut sous forme d'un flou coloré.

20

### Exemple 6

Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de zirconium  $ZrO_2$  dans le système de couches à base d'argent suivant :

- 25 Verre /  $Si_3N_4$  /  $ZnO$  /  $Ag$  /  $Ti$  /  $ZnO$  /  $Si_3N_4$  /  $ZrO_2$

Le tableau suivant récapitule les épaisseurs indiquées en nanomètres pour chacune des couches :

	Epaisseur
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25 nm
ZnO	10 nm
Ag	8,7 nm
Ti	0,5 nm
ZnO	21 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	21 nm
ZrO <sub>2</sub>	4 nm

- On évalue comme à l'exemple 4 la résistance à la rayure au moyen du test Erichsen et à l'abrasion au moyen du test Taber, ainsi que les évolutions optiques à la trempe, et les résultats sont consignés dans le tableau 4 ci-après, où figurent aussi les résultats obtenus avec un produit de référence ne comprenant pas de couche d'oxyde superficielle.

Ex	Charge pour apparition de rayure	TABER (% couche non abrasée)	Evolutions optiques à la trempe		
			$\Delta E(T)$	$\Delta E(R_{ext})$	$\Delta E(R_{int})$
6	2 N	77	1,0	2,3	3,5
Réf.	0,1 N	63	0,9	1,7	2,4

Tableau 4

- On constate que la résistance à la rayure est considérablement augmentée avec la couche protectrice de ZrO<sub>2</sub>, et la résistance à l'abrasion est également améliorée, alors que les évolutions optiques des substrats de l'exemple 6 restent limitées et du même ordre que le produit de référence.

#### Exemple 7

Dans cet exemple, on évalue les propriétés protectrices d'une couche protectrice en oxyde de mixte de zinc et d'étain dopé à l'antimoine ZnSnSbO<sub>x</sub> dans le système de couches à base d'argent suivant :

Verre /Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/Ti/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnSnSbO<sub>x</sub>

Le tableau suivant récapitule les épaisseurs indiquées en nanomètres pour chacune des couches :

	Epaisseur
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	25 nm
ZnO	10 nm
Ag	10 nm
Ti	0,5 nm
ZnO	21 nm
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	21 nm
ZnSnSbO <sub>x</sub>	5 nm

On évalue comme à l'exemple 6 la résistance à la rayure au moyen du test Erichsen et à l'abrasion au moyen du test Taber, ainsi que les évolutions optiques à la trempe, et les résultats sont consignés dans le tableau 5 ci-après, où figurent aussi les résultats obtenus avec un produit de référence ne comprenant pas de couche d'oxyde superficielle.

Ex	Charge pour apparition de rayure	TABER (% couche non abrasée)	Evolutions optiques à la trempe		
			$\Delta E(T)$	$\Delta E(R_{ext})$	$\Delta E(R_{int})$
7	4 N	80	1,4	3,4	4,4
Réf.	0,1 N	63	0,9	1,7	2,4

Tableau 5

10

On constate que la résistance à la rayure est considérablement augmentée avec la couche protectrice de ZnSnSbO<sub>x</sub>, et la résistance à l'abrasion est également améliorée, alors que les évolutions optiques des substrats de l'exemple 7 restent globalement acceptables.

15

La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que défini par les revendications.

## REVENDICATIONS

1. Substrat transparent, notamment du type verrier, qui comporte un revêtement comprenant au moins une couche C à base de [nitrure, carbonitrure, oxynitrure ou oxycarbonitrure] de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux, surmontée d'une couche de couverture, **caractérisé en ce que** la couche de couverture est une couche de protection mécanique à base d'oxyde, cet oxyde étant éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou étant éventuellement nitruré.
- 10 2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche protectrice d'oxyde comprend avantageusement au moins un élément choisi parmi Ti, Zn, Sn, Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Bi, Ce, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf.
3. Substrat selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la couche protectrice comprend au moins un oxyde de titane, éventuellement nitruré.
- 15 4. Substrat selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** ledit oxyde de titane comprend un autre métal M tel que l'aluminium (composés de formule  $TiM_pO_xN_y$  où p et y peuvent être nuls).
5. Substrat selon la revendication 3 ou 4, **caractérisé en ce que** l'oxyde de titane est choisi parmi  $TiO_2$ ,  $TiO_x$  où  $1 \leq x \leq 2$ , ou  $TiO_xN_y$  où  $1 \leq x \leq 2$  et  
20  $0,5 \leq y \leq 1$ .
6. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche protectrice comprend au moins un oxyde contenant au moins du zinc et éventuellement au moins un autre élément, éventuellement dopé par au moins un autre élément choisi parmi Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf et Ta, cet oxyde étant éventuellement  
25 sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou étant éventuellement nitruré.
7. Substrat selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'oxyde est un oxyde mixte à base de zinc et d'un autre métal, notamment à base de zinc et d'étain ( $ZnSnO_x$ ) ou de zinc et de titane ( $ZnTiO_x$ ) ou de zinc et de zirconium ( $ZnZrO_x$ ).  
30
8. Substrat selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'oxyde mixte à base de zinc est dopé par au moins un autre élément choisi parmi Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zr, Nb, Hf et Ta.

9. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche protectrice comprend au moins un oxyde contenant au moins du zirconium, notamment un oxyde mixte à base de Zr, comprenant éventuellement un autre métal, cet oxyde étant éventuellement sous-  
5 ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou étant éventuellement nitruré.

10. Substrat selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'oxyde contenant au moins du zirconium est dopé par au moins un autre élément choisi parmi Al, Ga, In, B, Y, La, Ge, Si, P, As, Sb, Ce, Ti, Zn, Nb, Hf et Ta.

11. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes,   
10 **caractérisé en ce que** la couche de couverture de protection mécanique est constituée d'une superposition de couches d'oxydes, telle que notamment un ensemble de couches  $\text{ZnO/TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_r\text{Sn}_s\text{Sb}_t\text{O}_x/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_r\text{Sn}_s\text{Al}_u\text{O}_x/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Zn}_r\text{Zr}_v\text{O}_x/\text{TiO}_2$ .

12. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes,   
15 **caractérisé en ce que** la couche d'oxyde a une épaisseur de l'ordre de 15 nm ou moins, de préférence inférieure ou égale à 10 nm.

13. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la (ou les) couche(s) C peut (ou peuvent) renfermer en outre au moins un autre élément métallique tel que l'aluminium.

20 14. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la ou chaque couche C a une épaisseur de l'ordre de 5 à 60 nm.

15. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement a une fonction anti-reflet, ou de contrôle  
25 solaire ou énergétique du type bas émissif utilisant au moins une couche fonctionnelle, notamment métallique, réfléchissant une partie du rayonnement du spectre solaire.

16. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins une couche fonctionnelle métallique  
30 ou à base de nitrure métallique.

17. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement comprend la séquence terminale diélectrique oxyde/nitrure de silicium/oxyde, notamment  $\text{ZnO/Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ .



18. Substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement de couches présente la séquence suivante:

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{couche de couverture}$

ou  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{couche de couverture}$

5 avec éventuellement une couche de blocage métallique au contact d'au moins une des couches d'argent.

19. Substrat selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, **caractérisé en ce que** le revêtement conserve sensiblement ses propriétés notamment optiques après un traitement thermique.

10 20. Vitrage incorporant au moins un substrat selon l'une quelconque des revendications précédentes, notamment dans une configuration de vitrage multiple ou feuilleté.

21. Procédé pour améliorer la résistance mécanique d'un substrat transparent, notamment verrier, qui comporte un revêtement de couches  
15 comprenant au moins une couche diélectrique C à base de [nitrure, carbonitrure, oxynitrure ou oxycarbonitrure] de silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux, **caractérisé en ce que** l'on dépose sur au moins une couche diélectrique C une couche à base d'oxyde, cet oxyde étant éventuellement sous-stoechiométrique en oxygène et/ou étant éventuellement nitruré.

20 22. Utilisation d'un revêtement à base d'oxyde, cet oxyde étant éventuellement sous-stoechiométrique en oxygène et/ou étant éventuellement nitruré pour améliorer la résistance mécanique d'un substrat transparent, notamment verrier, qui comporte un revêtement de couches comprenant au moins une couche C à base de [nitrure, carbonitrure, oxynitrure ou oxycarbonitrure] de  
25 silicium ou d'aluminium ou d'un mélange des deux.